

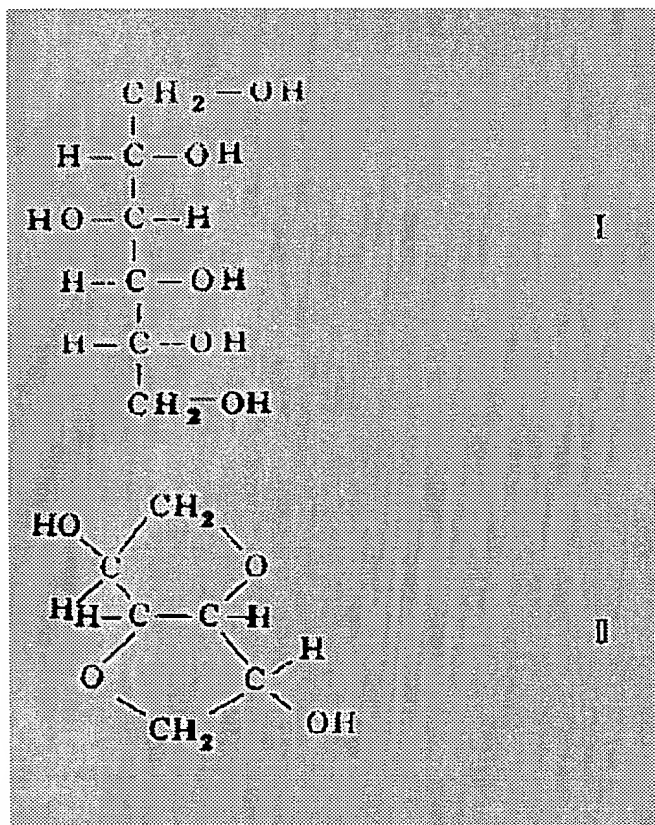
WATER INK FOR INK JET PRINTING

Patent number: JP57057762
Publication date: 1982-04-07
Inventor: SUGIYAMA MASATOSHI; others: 01
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: C09D11/00
- european:
Application number: JP19800133178 19800925
Priority number(s):

Abstract of JP57057762

PURPOSE: Titled water ink capable of preventing nozzles from clogging and of printing in sufficient chroma and color strength, which contains sorbitol and/or isosorbide as the humectant and solubilizing agent.

CONSTITUTION: The water ink for ink jet printing is composed of 0.2-15pts.wt. water-soluble dye and 1-50pts.wt. sorbitol (formula I) and/or isosorbide (formula II) contained in water, with the addition of a mildewproofing agent (e.g. sodium dehydroacetate), other humectant (e.g. alkylene glycols) and other solubilizing agent (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—57762

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6609—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ インクジェット印刷用水性インキ

② 特 願 昭55—133178

② 出 願 昭55(1980)9月25日

⑦ 発 明 者 杉山正敏
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑦ 発 明 者 中西一郎

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑦ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

⑦ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称 インクジェット印刷用水性インキ

2 特許請求の範囲

水溶性染料を0.2〜1.5重量部、ソルビトールあるいはノおよびイソソルビドを1〜50重量部、及び水を含有して成るインクジェット印刷用水性インキ。

3 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット印刷用水性インキに関するものであり、さらに詳しくはインクジェット印刷装置のノズル部の目詰りを起すことのない改良されたインクジェット印刷用水性インキに関する。さらに具体的にはインクジェット印刷装置のノズル部の目詰りを起すことがなく、かつ印字体上にインクジェット印刷されたイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各インキの顔色効果を改良し、インクジェット印刷によつて着色像を製造するために好適なイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの水性インキに関する。

インクジェット印刷法としては、インキを微細なノズル（通常数ミクロンから数百ミクロン）からインキ滴として噴射し、各インキ滴は電気信号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極により静電偏向され、所定のドットマトリックスに従つて、文字や図形等を被印字体表面に形成する方式、インキを前記同微細なノズルから高圧電極で静電的にインキ滴として引き出し、加速し、偏向電極によりインキ滴を静電偏向し、所定のドットマトリックスに従つて、文字や図形を被印字体表面に形成する方式、ならびに電気信号に応じてインキ滴を噴射させ、所定のドットマトリックスに従つて文字、図形および絵を被印字体表面に形成する方式が代表的なものとして知られている。

すなわち、インクジェット印刷は、基本的にはインキが微細なノズルからインキ滴として飛び出し、帯電したインキ滴が静電的に制御されるか、あるいは、微細なノズルからインキ滴が電気信号に応じて吐出し、文字や図形を被印字体表面に

形成するという手順から成っている。

このようなインクジェット印刷用の水性インキは水をベースとし、親水性有機溶剤、着色用染料およびその他必要に応じて各種添加剤を加えた組成より成っており、各種物体、たとえばプラスチック、金属、紙、布等の表面に文字、図形および絵を印刷するのに使用されている。

ところで、このように用いられるインクジェット印刷用水性インキには、次のような諸特性が要求される。

(1) 微細なノズルから噴射され、均一なインキ滴を得るために必要な特性

(a) インキの粘度が $1 \sim 10 \text{ c.p.}$ (20°C において)であること。

(b) インキの表面張力が 20 dyne/cm 以上であること。

(c) インキが均質で不整粒子を含まないこと。

(2) 被印字体表面上で要求される特性

(a) インキの乾燥性がよく、インクジェット印刷後すばやく乾燥し、文字、図形および絵が

高い耐光性を有して色変りしないものであること。

(b) インキ中に含有される染料は高い色彩度のインキを形成するために水への高い溶解度を有するものであること。

(c) インキ中に含有される染料は、極端にインキの粘度を増大させないこと。

(d) インキ中に含有される染料は、インキとして保存または放置されている間結晶化または固化してノズルの目づまりを起させないような結晶性の低いものであること。

これらの諸特性を満たすために、特に、ノズルにおけるインキの望ましくない乾燥性を最小にするために保湿剤を含有させることは公知である。保湿剤としての化合物は米国特許第3,703,043号及び同第3,846,141号明細書に開示されているアルキレン基が炭素原子2~6個を含有し、さらにアルキル基が炭素原子1~6個を含有するアルキレングリコールおよびアルキレングリコールのアルキルエーテルが知られている。

くずれないこと。

(a) インクジェット印刷された文字、図形および絵に水が付着しても流れない程のインキに耐水性があること。

(b) インクジェット印刷時、インキの被印刷面との付着性がよいこと。

(3) 被印字体表面に着色像を得るために必要なインキの特性

(a) インキ中に含有される染料は少なくとも最終の着色像に要求される色であること。

(b) インキ中に含有される染料は減色法の場合可能な限りイエロー、マゼンタおよびシアンであり、望ましいスペクトル範囲で吸収し、できるだけ副吸収がないものであること。

(c) インクジェット印刷して得られる着色像が十分に鮮明に現われないこと。

(d) インキ中に含有される染料は、被印字体表面で高い彩度と濃度を示し、さらにインキとして保存されている時および、被印字体表面に印字され付着したのちも色相に変化なく、

さらに特公昭53-6881号に開示されているホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の水溶性有機溶剤および特開昭49-97620号に開示されているN-ヒドロキシアルキルホルムアミド類がある。さらに特公昭54-16243に開示されているN-ヒドロキシアルキル-2-ピロリドンがある。

また、被印字体表面で高い彩度を示し、経時による染料の凝集の防止および色相変化の防止のために溶解化剤を保湿剤に加えてインキに添加することは公知である。溶解化剤として前記の米国特許第3,846,141号にN-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、テトラヒドロフルフルアルアルコールが開示されている。

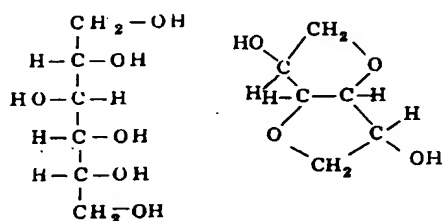
これまでに公知になつたアルキレングリコール系溶剤は一般に高粘度、低蒸気圧であるため、アルキレングリコール系溶剤を含有するインクジェット印刷用水性インキは噴射を中断した際、ノズ

ノズルにおける乾燥固化をある程度抑制することはできるが、長時間噴射を行つたのちにノズル程度噴射を中断してから再噴射を行うといった苛酷な使用条件下では、ノズル内に染料あるいは染料とインキ添加物とによる固形物が析出してノズルの目詰りを引き起こし、インキの円滑な噴射を阻害する。この場合、アルキレングリコール系溶剤の含有量を増せば、ノズル付近に残留したインキの乾燥固化はある程度改善されるが、本質的な改善とはならず、一方においてインキの粘度は増大するためノズル中をインキが充分な速度で流れることができず、その結果印字乱れが生じやすくなる。

アルキレングリコールのアルキルエーテル系溶剤は一般に表面張力が低いため、被印字体表面に付着したインキ滴は滲み込み、紙、布等の被印字体では表面から裏面まで浸透したり、表面でにじんで得られる最終の像が不鮮明になる。さらにまた、水溶性染料に対する溶解力が低く、充分な発色が得られず、インキの粘度を上昇させる欠点がある。

色濃度とも変化のないイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックのインクジェット印刷用水性カラーインキを提供することである。

本発明のこれらの目的はイエロー、マゼンタ、シアン又はブラックの水溶性染料を0.2〜1.5重量部、下記構造式で表わされるソルビトールあるいはノイソソルバイドを1〜5.0重量部及び水を含むして成る水性インキにより達成された。



ソルビトール

イソソルバイド

ソルビトール及びイソソルバイドはいずれも市販されており、例えば日研化学（株）及び理研

ある。

アミド系溶剤はインキ中すなわち水溶液中では著しく加水分解されてpHが低下し、従つてpH依存性が高い染料には使用できない。つまり、水溶性染料の選択には制限があり、さらに金属や合成樹脂に対する腐蝕性が強いので、インクジェット印刷装置に対する制限が生ずる。これらの化合物はノズル部分でのインキによる目詰まり防止のためにはある程度有効であるが、満足できるものではなく、さらに被印字体表面に形成された像が充分な彩度・色濃度を有するためには不充分である。

本発明の第一の目的は、インクジェット印刷用水性インキを提供することである。

本発明の第二の目的は、インクジェット印刷装置のノズルの目詰まりを起すことのない改良されたインクジェット印刷用水性カラーインキを提供することである。

本発明の第三の目的は、被印字体上において充分な彩度と色濃度を有し、経時放置されても彩度、

ビタミン油（株）等から販売されている。ソルビトール及びイソソルバイドは水と任意の割合で混合しうる高沸点の液体有機化合物であり、本発明に用いる染料の水への溶解性を高め、被印字体上での彩度および色濃度を高める著しい効果を有し、かつ保溼効果が著しいためノズルでのインキの乾きの防止が著しいことがわかつた。

本発明におけるソルビトール及びイソソルバイドは水と任意の割合で混合しうるが、本発明における添加量としては、使用する水溶性染料の種類により異なるがインキ組成物の全重量に対して1〜5.0重量部であり、好適には1〜3.0重量部であり、さらに好適には3〜2.5重量部である。

本発明におけるソルビトール及びイソソルバイドは保溼剤および溶解化剤として著しい効果を示しているが、前記したアルキレングリコール類、アルキレングリコールのアルキルエーテル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-ヒドロキシアルキルホルムアミドおよびN-ヒドロキシアルキルユーピロリドン類を添加してもそれ

らの効果の減少を示さない。さらに溶解化剤として公知のN-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、 β 、 β' -ジヒドロキソニ化物を添加しても効果の減少を示さない。

本発明において長期間連続的に安定噴射できるようにするため、すなわち、ノズルの目づまりの原因の1つとして染料およびその他の化合物の乾きによる固化防止のため保湿剤としてソルビトル又はイソソルバイドが添加されるが、ノズルの目づまりのもう一つの原因としては菌の発生と、それによる凝集物の発生が考えられ、防菌剤も添加される。菌またはバクテリアはインクジェット印刷装置におけるインキ回路、保存タンク、ノズル等あらゆる部分に生存しており、栄養源、温度、湿度等の増殖に適した条件が揃えば、菌またはバクテリアは著しく増殖し、コロニーの発生、染料をはじめとする組成物をとり込んだ凝集物を生じせしめ、目づまりの原因を作る。

従来菌またはバクテリアに起因する目づまりの

塩基性染料、反応性染料、および酸性染料である。これらの染料のインキ組成物中への添加量は被印字体表面にインクジェットされた像の色彩強度により決定される。像の色彩強度はインキと被印字体との相互作用で決まってくるものであり、これら染料のインキへの添加量は被印字体との関係で決められる。このため、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックインキ調製にはそれぞれの色のインキにおいて1種または2種以上の水溶性染料を全インキ組成物重量の0.2~1重量部が望ましく、さらに針道には0.5~7重量部が望ましい。

本発明で利用できる直接染料、塩基性染料、反応性染料および酸性染料の例としては特開昭49-89334号に開示の染料の他に下記の染料を挙げることが出来る。

〔I〕 直接染料

C. I. Direct Yellow 27 (C. I. 13950)
C. I. Direct Yellow 28 (C. I. 19355)
C. I. Direct Yellow 33 (C. I. 29020)

特開昭57- 57762(4)

防止のために米国特許第3705043号に開示されているジオキシン(2,2-ジメチル-6-アセトキシ-ジオキシン-1,3)、特開昭50-95008号に開示されているソディウムオマジン(2-ビリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩)、特開昭53-135707号に開示されている8-キノリノールクエン酸塩、特公昭54-16243号及び同54-16244号に開示されているデヒドロ酢酸ナトリウム及び1,2-ベンズイソチアザリン-3-オアンミン塩及び2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾールなどを用いることが知られている。

本発明において、菌またはバクテリアによる目づまりを防止することは必要であり、前記した公知の化合物類を添加することができる。防菌特性、インクジェット特性を考慮した上で本発明においてはデヒドロ酢酸ナトリウムが好適であり、そのインキへの添加量は防菌効果を保ちインクジェット特性を失わない範囲で添加することができる。

本発明に用いる水溶性染料としては、直接染料、

C. I. Direct Yellow	39	
C. I. Direct Yellow	58	
C. I. Direct Yellow	86	
C. I. Direct Yellow	100	
C. I. Direct Red	63	
"	"	75 (C. I. 25380)
"	"	79 (C. I. 29065)
"	"	80 (C. I. 35780)
"	"	83 (C. I. 29225)
"	"	99
"	"	220
"	"	224
"	"	Violet 47 (C. I. 25410)
"	"	48 (C. I. 29125)
"	"	51 (C. I. 27905)
"	"	90
"	"	94
"	"	Blue 1 (C. I. 24410)
"	"	8
"	"	71 (C. I. 34140)

特開昭57- 57762(5)

C. I. Direct Blue	76 (C. I. 24411)
" " "	78 (C. I. 34200)
" " "	80
" " "	86 (C. I. 74180)
" " "	90
" " "	106 (C. I. 51300)
" " "	108 (C. I. 51320)
" " "	123 (C. I. 26705)
" " "	163 (C. I. 33560)
" " "	165
" " Black	19 (C. I. 35255)
" " "	38 (C. I. 30235)
" " "	71 (C. I. 25040)
" " "	74 (C. I. 34180)
" " "	75 (C. I. 35870)
" " "	112
" " "	117

(II) 酸性染料

C. I. Acid Yellow	17 (C. I. 18965)
" " "	19

C. I. Acid Yellow	25 (C. I. 18835)
" " "	29 (C. I. 18900)
" " "	38 (C. I. 25135)
" " "	49
" " "	59
" " "	61
" " "	72
C. I. Acid Red	7 (C. I. 18050)
" " "	8 (C. I. 14900)
" " "	32 (C. I. 17065)
" " "	37 (C. I. 17045)
" " "	42 (C. I. 17070)
" " "	57
" " "	115 (C. I. 27200)
" " "	119
" " "	131
" " "	133 (C. I. 17995)
" " "	134 (C. I. 24810)
" " "	154 (C. I. 24800)
" " "	186 (C. I. 18810)

C. I. Acid Red	249 (C. I. 18134)
" " "	254
" " "	256

C. I. Acid Violet	11 (C. I. 17060)
" " "	34 (C. I. 61710, 61800)

" " "	75
C. I. Acid Blue	29 (C. I. 20460)
" " "	126
" " "	171
" " "	175
" " "	183

C. I. Acid Black	1 (C. I. 20470)
" " "	24 (C. I. 26370)
" " "	26 (C. I. 27070)
" " "	48 (C. I. 65005)
" " "	52 (C. I. 15711)
" " "	58
" " "	60
" " "	107

C. I. Acid Black	109
" " "	119
" " "	131
" " "	155

(III) 反応性染料

C. I. Reactive Blue	7
" " "	14
" " "	15
" " "	18
" " "	21
" " "	25
" Reactive Yellow	1
" " "	2
" " "	3
" " "	13
" " "	14
" " "	15
" " "	17
" Reactive Red	2
" " "	6

C. I. Reactive Red	11
" " " "	23
" " " "	36
Reactive Violet	2
" " " "	4
" " " "	8
" " " "	9

(N) 塩基染料

C. I. Basic Yellow	11
" " " "	14
" " " "	21
" " " "	32
Red	1
" " " "	2
" " " "	9
" " " "	12
" " " "	13
Basic Violet	3
" " " "	7
" " " "	14

剤、ヒドロキシエチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール等の如き水溶性ポリマーを含有することが出来る。

本発明に用いる化合物は単独で用いられるばかりでなく、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、またはカチオン性界面活性剤と併用することもできる。また、被印字体表面との相互作用を考慮して本発明のインキに置換、未置換の高級アルコール類（たとえば、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなど）を併用することができる。

これらの界面活性剤の添加は本発明のインキの粘弾表面張力の限界値を維持できる範囲である。

本発明のインキを用いることの出来るインクジェットプリンターとしては特に制限はなく米国特許第3,298,030号明細書に記載されている如き電荷制御方式のもの、及び米国特許第3,747,120号明細書に記載されている如き圧カパルス方式のものなどいづれにも用いることが

特開昭57- 57762(6)

C. I. Basic Blue	3
" " " "	9
" " " "	24
" " " "	25

本発明のインキに用いることの出来る染料としては、この他にキレート染料及び云々ゆる銀色素、銀白感光材料（例えばチバ、ガイギー製チバクローム）に用いられるアゾ染料を挙げることが出来る。

キレート染料に関しては例えば英国特許第1,077,484号明細書の記載を参考にすることが出来る。

銀色素、銀白感光材料用アゾ染料に関しては、例えば英国特許第1,039,458号、同第1,004,957号、同第1,077,628号、米国特許第2,612,448号明細書の記載を参考にすることが出来る。

本発明のインキにはこの他に必要により、塩化ナトリウム、芒硝の如き無機物、EDTAの如きキレート剤、アルコールアミン類の如き有機溶

出来る。

又、本発明のインキを用いて、インクジェットプリントをするのに用いられる被印字体としては、紙、布、フィルムベースが挙げられるが紙としては特に制限はなく、一般にインクジェットプリントに用いられている紙を用いることが出来るが、特に好ましく用いられるのは、紙の上に粘土層などを塗布して成る云々ゆるコート紙である。

コート紙に関しては、例えば特開昭54-52114号及び同54-54300号明細書の記載を参考にすることが出来る。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。
実施例1 イエローインキ

C. I. Acid Yellow 17	2.5部
(Erio Flavine 3G 180%)	
CIBA-GEIGY)	
ソルビトール	10部
ジエチレングリコール	1.0部
ジエチレングリコールモノエテル	
エーテル	2.5部

トリエタノールアミン 2.5部
ジヒドロ酢酸ナトリウム 0.2部
水を加えて 合せて 100部
得られたインキは粘度4.6c.p.s.(20°C)
表面張力43.2ダイン/cm(20°C)および
pH7.6を示し、0.8μ、47φマイクロフイ
ルターFMタイプ(富士写真フィルム製)による
加圧印過(3kg/cm²)によつても何ら目づまり
を起さず、37秒で印過できた。さらに1ヶ月間
冷蔵庫(4°C)に放置したのち同様に上記ミク
ロフィルターで43秒で加圧印過することができ
た。冷所保存による強制試験によつても何ら変化
していないことを示している。

インクジェットプリンターのノズル先端での乾
き具合を見るためインクジェットプリンター「ジ
ェットポイント」(シャープ製)における試験
を行つたが、20日間室内に放置後印字すること
ができた。これは断続的な使用によつてもノズル
が目づまりすることがないことを示すものである。
実施例2

(Lionol Blue GS

東洋インク)

ソルビトール 5部
イソソルバイド 5部
N-(2'-ヒドロキシエチル)
ラクトアミド 5部
ジエチレングリコールモノブチル
エーテル 0.5部
ジヒドロ酢酸ナトリウム 0.2部
水を加えて 合せて 100部
得られたインキは粘度3.9c.p.s.(20
°C)、表面張力44.5ダイン/cm(20°C)
pH7.8であつた。

0.8μ、47φマイクロフィルターFMタイプ
(富士写真フィルム製)による加圧印過(3kg/
cm²)は40秒であつた。1ヶ月間の冷蔵庫放置
後(4°C)の同様な条件での加圧印過は43秒で
あつた。インクジェットプリンター(シャープ製
ジェットポイント)による加速乾燥試験では20
日間室内に放置後も印字することができた。

C.I. Basic Red-12

0.5部

(Aizen Astra Phloxine

FF cone(保土谷化学))

イソソルバイド 15部
N-(2'-ヒドロキシエチル)
ラクトアミド 5部
ジヒドロ酢酸ナトリウム 0.2部
水を加えて 合せて 100部
得られたインキは粘度3.9c.p.s.(20°C)、
表面張力42.8ダイン/cm(20°C)、pH
7.6(20°C)であつた。

0.8μ、47φマイクロフィルターFMタイプ
(富士写真フィルム製)による加圧印過(3kg/
cm²)は37秒であつた。1ヶ月間の冷蔵庫放置
(4°C)後の同様な条件での加圧印過は40秒で
あつた。インクジェットプリンター(シャープ製
ジェットポイント)による試験では25日間室
内に放置後も印字することができた。

実施例3

C.I. Direct Blue 86

2.4部